

FR2290292-A 76.07.09 (7637)

AB - Composite hose comprises an extruded tubular lining of elastomeric material surrounded by one or more layers of fibrous reinforcement wound at an angle of 50-65 degrees to the hose axis and subsequently enclosed in an extruded sheath, where the lining and/or the sheath is subsequently converted to a non-thermoplastic state by irradiation and where the crosslinked material is based on a halogenated polyethylene; a butadiene-acrylonitrile copolymer; or a terpolymer of butadiene, acrylonitrile and acrylic acid. Used for mfr. of flexible hose for pressure fluid applications requiring resistance to chemicals and/or heat. The structure is not contaminated by residues from chemical crosslinking reagents is dimensionally stable (radially) because of the wound reinforcement cut at angles significantly >45 degrees.

0-29 H 7/14 B

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 N° de publication :

2 290 292

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 34496

(54)

Tuyau hydraulique flexible doué de stabilité dimensionnelle et présentant une résistance chimique et thermique améliorée.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). B 29 D 23/05; B 32 B 1/08; F 16 L 11/08.

(22)

Date de dépôt 12 novembre 1975, à 15 h 53 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 11 novembre 1974, n. 522.624 aux noms de Hans A. Johansen et David D. Russell.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 23 du 4-6-1976.

(71)

Déposant : Société dite : SAMUEL MOORE AND COMPANY, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne d'une manière générale des tubes composites et, plus particulièrement, un tuyau renforcé dimensionnellement stable flexible adapté pour la transmission de fluides sous pression, ayant une résistance mécanique améliorée et des résistances améliorées

5 à la chaleur, à l'huile, aux solvants et aux agents chimiques.

On a proposé jusqu'à présent de fabriquer des tuyaux adaptés pour la transmission de fluides sous pression ayant une âme tubulaire extrudée en matière élastomère ou plastique, une couche fibreuse de renforcement enroulée autour de l'âme tubulaire et une gaine protectrice extrudée

10 par-dessus les couches fibreuses. Ces tuyaux sont décrits par exemple dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 062 241 et 3 310 447. Les tuyaux décrits ont une âme tubulaire en Nylon ou en élastomère de polyuréthane, une tresse de renforcement en fibres de polyester et une gaine de Nylon ou de polyuréthane élastomère. Les tuyaux décrits se sont révélés parti-

15 culièrement avantageux pour transmettre des fluides sous une pression relativement élevée, mais manquent un peu soit de flexibilité, soit de résistance chimique et thermique.

On a proposé de réticuler des compositions polymères, par exemple en polyéthylène, chlorure de vinyle, copolymères éthylène-propylène,

20 catouchouc styrène-butadiène, néoprène, etc., par des mécanismes amorcés chimiquement. Par exemple, on a obtenu la réticulation par capture d'hydrogène de la chaîne polymère par décomposition d'un peroxyde, ou par des mécanismes ioniques comme dans la réticulation des néoprènes par capture de chlore - quaternisation de l'azote. Cette réticulation chimique des

25 constituants plastiques des tuyaux composites est possible, mais les composés contenant des agents réticulants chimiques, tels que durcisseurs, initiateurs et/ou accélérateurs, tendent à être relativement instables par exposition à la chaleur. L'extrusion de ces matières plastiques produit un tube intermédiaire ayant l'inconvénient d'une intégrité insuffisante

30 pour les manipulations avant la réticulation et, après la réticulation, la présence de produits de réaction de durcissement dans le tube est indésirable.

Des articles moulés tubulaires rétrécissables à chaud sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 253 618 et

35 3 253 619. Le procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 253 619, pour fabriquer des articles tubulaires thermorétrécissables, comprend l'extrusion d'une âme tubulaire, l'application d'une tresse autour

de l'âme tubulaire et l'extrusion d'une gaine protectrice par-dessus la tresse. On applique une tresse tricotée lâche à un angle maximal de 40° avec l'axe longitudinal de l'âme tubulaire pour permettre la dilatation du tube. On chauffe le tube contenu dans la tresse pour le dilater diamétralement et on le refroidit lorsqu'il est ainsi dilaté. Enfin, on peut chauffer le tube pour le contracter aux extrémités de conducteurs ou à d'autres fins. L'âme tubulaire doit pouvoir se déplacer par rapport à la tresse pour permettre la dilatation et la contraction.

Les articles tubulaires thermorétractables décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 253 618 sont préparés à partir de matières ayant une mémoire élastique, en ce sens qu'elles n'ont pas de stabilité dimensionnelle à la chaleur. On peut disposer un renforcement tricoté sur la surface interne ou externe ou comme renforcement interne. L'âme, le renforcement tricoté saturé d'adhésif et l'enveloppe sont réticulés par irradiation. On chauffe le produit réticulé, on le dilate et on le refroidit pour former une matière à mémoire élastique qui peut être rétrécie par un nouveau chauffage. L'angle entre l'axe du tube et l'axe du tricot doit être de 15 à 90° pour permettre les variations maximales dans le sens radial. Un tel produit ne peut pas être utilisé comme tuyau hydraulique.

L'invention a donc pour objet un tuyau amélioré adapté pour le transport de fluides sous pression. Un deuxième objet de l'invention est un tuyau hydraulique flexible doué de stabilité dimensionnelle et ayant une résistance chimique et une résistance thermique améliorées, comportant une âme tubulaire extrudée en élastomère, une matière de renforcement fibreuse tissée raide ou se chevauchant en biais enroulée autour de l'âme tubulaire et une gaine protectrice recouvrant la matière fibreuse. Un troisième objet de l'invention est un tube ou tuyau composite flexible doué de stabilité dimensionnelle ayant une âme tubulaire en élastomère réticulée extrudée, une couche de renforcement fibreuse tissée serrée ou se recouvrant et une gaine élastomère extrudée, approprié pour transporter des fluides sous pression à des températures plus élevées que les tubes composites thermoplastiques renforcés de la technique antérieure. Un quatrième objet de l'invention est un tuyau hydraulique pour le transport des fluides sous pression qui est résistant à l'huile et aux agents chimiques et adapté pour l'utilisation aux températures élevées. Un cinquième objet de l'invention est un procédé pour fabriquer un nouveau tuyau hydraulique flexible doué

de stabilité dimensionnelle, ayant une âme tubulaire élastomère réticulée, une couche fibreuse de renforcement et une gaine protectrice.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre en référence aux dessins annexés 5 dans lesquels :

- la figure 1 est une vue fragmentaire éclatée, en coupe longitudinale partielle, d'un mode de mise en oeuvre du tuyau selon l'invention ;

- la figure 2 est une section droite selon le 10 plan 2-2 de la figure 1 ;

- la figure 3 est une illustration schématique d'un mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention ; et

- la figure 4 est une illustration schématique de l'âme tubulaire renforcée selon un mode de mise en oeuvre de l'invention.

15 La demanderesse a décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 881 521 un tuyau hydraulique doué de stabilité dimensionnelle et adapté pour le transport des fluides sous pression, comportant une âme tubulaire en élastomère polymère réticulée par les radiations ionisantes, une couche fibreuse 20 autour de l'âme tubulaire qui renforce notablement l'âme tubulaire contre la dilatation sous l'effet de la pression et une gaine protectrice autour de la couche fibreuse. Les polyuréthanes, les terpolymères éthylène-propylène-diène, le polyéthylène halogénosulfoné et les compositions de polyépichlorhydrine sont décrits dans le brevet des Etats-Unis 25 d'Amérique n° 3 881 521 comme élastomères particuliers à utiliser pour fabriquer un tuyau hydraulique ayant une âme tubulaire et/ou une enveloppe à réticuler par irradiation.

La demanderesse a découvert selon l'invention que, en plus des élastomères décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 30 ci-dessus, on peut utiliser pour fabriquer l'âme tubulaire et/ou l'enveloppe un copolymère élastomère butadiène-acrylonitrile ou une composition terpolymère élastomère butadiène-acrylonitrile-acide acrylique. Des copolymères butadiène-acrylonitrile et des terpolymères butadiène-acrylonitrile-acide acrylique appropriés sont décrits dans l'article de Morrill intitulé 35 "Nitrile and Polyacrylate Rubbers" dans Rubber Technology, page 302 (1972) publié par Litton Publishers. Il peut être souhaitable de mélanger dans cette composition diverses résines, telles que l'un des polyuréthanes

ci-dessus mentionnés, un polymère de chlorure de vinyle, le néoprène, le polyéthylène ou les analogues, pour améliorer les propriétés élastomères de la composition avant le durcissement par irradiation. On peut également utiliser pour fabriquer l'âme tubulaire et/ou l'enveloppe une composition

5 élastomère de polyéthylène halogéné contenant environ 5 à 60 % en poids d'halogène et sensiblement exempte de soufre. Des polyéthylènes halogénés élastomères convenables sont décrits par Guy et Sollberger dans leur rapport intitulé "Chlorinated Polyethylene Elastomers" présenté à

10 l'American Chemical Society, Division Caoutchouc, mai 1970, et dans "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", volume 6, pages 431-442, publié par Interscience Publishers, 1967. L'invention concerne donc un tuyau hydraulique doué de stabilité dimensionnelle adapté pour le transport des fluides sous pression, ayant une âme tubulaire en polymère élastomère réticulée par des radiations ionisantes, une couche fibreuse par-dessus

15 l'âme tubulaire qui renforce sensiblement l'âme tubulaire contre la dilatation sous l'effet de la pression et une gaine ou enveloppe protectrice par-dessus la couche fibreuse, dans lequel la composition de l'âme tubulaire et/ou de l'enveloppe comprend une composition de copolymère élastomère butadiène-acrylonitrile ou butadiène-acrylonitrile-acide acrylique ou une

20 composition d'halogénopolyéthylène, de préférence du chloropolyéthylène, contenant environ 5 à 60 % en poids d'halogène.

Les couches fibreuses de renforcement peuvent être chimiquement liées ou greffées les unes sur les autres et/ou sur l'âme tubulaire par une réticulation induite par les radiations ionisantes entre

25 l'élastomère de l'âme tubulaire et la couche fibreuse. La gaine peut également être en un élastomère qui se réticule par exposition aux radiations ionisantes. L'invention a en outre pour objet un procédé pour fabriquer un tuyau hydraulique flexible doué de stabilité dimensionnelle, dans lequel on extrude l'un des élastomères thermoplastiques visés selon l'invention

30 pour former une âme tubulaire autosupportée ou intégrale, on tisse ou on enroule avec recouvrement une matière fibreuse de renforcement autour de l'âme tubulaire sous une tension suffisante pour limiter la dilatation diamétrale de l'âme tubulaire sous l'effet de la pression à moins de 10 % et on extrude par-dessus la couche fibreuse une gaine élastomère protectrice.

35 On expose l'âme tubulaire aux radiations ionisantes jusqu'à réticulation de l'élastomère thermoplastique avec amélioration notable de la résistance aux solvants, à la chaleur et aux agents chimiques. Si l'on doit réticuler

l'âme tubulaire élastomère seule, l'exposition aux radiations ionisantes peut s'effectuer avant ou après l'application de la couche fibreuse et/ou de la gaine. Si la couche fibreuse doit être liée chimiquement sur l'âme tubulaire ou si les couches fibreuses doivent être liées entre elles, on
5 peut placer entre l'âme tubulaire et la couche fibreuse ou entre les couches un revêtement d'un composé dans lequel la réticulation se produit par exposition aux radiations ionisantes et on expose l'ensemble aux radiations ionisantes, soit avant, soit après l'extrusion de la gaine. On peut réticuler simultanément l'âme tubulaire et la gaine élastomère par exposition du
10 tuyau aux radiations ionisantes après sa fabrication. On peut appliquer un adhésif sur la matière fibreuse avant l'extrusion de la gaine pour faciliter la liaison de la gaine sur la couche fibreuse lors de l'exposition aux radiations ionisantes.

Plus particulièrement, l'invention concerne un
15 tuyau hydraulique flexible doué de stabilité dimensionnelle ayant une âme tubulaire élastomère extrudée qui a été réticulée par irradiation avec des électrons ionisants et des fibres de renforcement se recouvrant ou tissées en biais enroulées serrées autour de l'âme tubulaire dans des directions opposées et à un angle dans chaque direction d'environ 50 à
20 65° avec l'axe longitudinal de l'âme tubulaire, sous une tension d'environ 226 g à 4,53 kg par brin. Pour une résistance maximale, la couche fibreuse de renforcement doit recouvrir au moins environ 85 % de la surface de l'âme tubulaire. Une telle couche de renforcement empêche la dilatation de l'âme tubulaire sous l'effet d'une pression supérieure à
25 la pression atmosphérique et à des températures supérieures à -40°C. La mise en place des fibres sur l'âme tubulaire est illustrée schématiquement dans la figure 4, les angles a et b étant ceux qui doivent être de 50 à 65°.

Les propriétés physiques des élastomères entrant
30 en ligne de compte dans l'invention, par exemple la résistance à l'huile, aux agents chimiques et à la chaleur, sont donc améliorées par exposition aux rayons α , β et γ , aux neutrons, ou aux autres radiations ionisantes. L'élastomère irradié est plus résistant aux solvants et aux effets de l'attaque chimique. La radiation ionisante tend à réduire les propriétés
35 thermoplastiques de l'élastomère jusqu'à ce qu'il ait finalement les propriétés ordinairement associées à une résine ou un élastomère thermodurci. L'élastomère réticulé est souvent dénommé élastomère durci, puisqu'il

ne peut plus être transformé par les techniques de transformation des matières thermoplastiques. Le procédé actuellement préféré pour effectuer une réticulation des constituants élastomères d'un tuyau hydraulique est mis en oeuvre par exposition à des faisceaux électroniques de haute énergie.

- 5 On peut utiliser pour fournir les électrons à haute énergie n'importe quelle source appropriée d'électrons à haute énergie, telle qu'un accélérateur de Van de Graff, un transformateur à noyau isolant, un transformateur à résonance ou un accélérateur linéaire. De préférence, l'énergie des électrons doit être d'au moins environ 100000 électrons-volts et une
- 10 énergie de plus de 15 millions d'électrons-volts est rarement nécessaire. Un dosage des électrons à haute énergie entraîne une certaine amélioration dans les propriétés physiques de l'élastomère, mais les meilleurs résultats ont été obtenus jusqu'à présent avec une radiation ionisante avec une dose totale d'électrons à haute énergie d'au moins environ 5 mégarads.
- 15 Les propriétés physiques de l'élastomère sont ordinairement suffisamment améliorées avec une dose de 15 mégarads ou moins, de sorte qu'il est rarement nécessaire d'exposer les constituants du tuyau hydraulique à une dose totale de plus de 15 mégarads. Il est préférable que la dose nécessaire soit fournie en une exposition, mais on peut effectuer des expositions
- 20 répétées jusqu'à ce que la dose totale désirée ait été obtenue.

- L'invention a l'avantage que les compositions élastomères qui sont adaptées pour l'extrusion peuvent être utilisées pour former l'âme tubulaire ou la gaine, et les propriétés du produit extrudé peuvent être améliorées pour approcher celles normalement associées
- 25 avec une résine thermodurcie simplement en les soumettant à des radiations électroniques de haute énergie. On peut disposer une source d'électrons à haute énergie en combinaison avec l'extrusion de l'âme tubulaire, l'opération de renforcement ou l'extrusion de la gaine protectrice avant l'enroulement du tuyau sur une bobine. On peut également irradier le
- 30 tuyau hydraulique à une date ultérieure.

- Selon l'invention décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 881 521 ci-dessus mentionné, on peut utiliser pour fabriquer l'âme tubulaire n'importe quel élastomère qui peut être traité par les techniques de transformation des thermoplastiques, par exemple par
- 35 extrusion, et qui, après irradiation par les électrons ionisants, possède la résistance chimique et thermique et les autres propriétés désirées. Par exemple, on peut utiliser une composition thermoplastique appropriée

de polyesteruréthane, poly(alkylène éther)uréthane, poly(alkylène thio-
éther)uréthane ou poly(butadiène)uréthane. On peut utiliser dans la prépa-
ration du polyuréthane n'importe quel agent d'allongement de chaînes
saturé ou insaturé. On peut utiliser par exemple comme agent d'allongement
5 de chaînes le thiodiglycol, l'allyl-2 propanediol-1,3, le butynediol, le
monométhacrylate de triméthylolpropane, le butènediol, etc. On peut préparer
le polyuréthane par des techniques connues de traitement et en utilisant
les polyéthers, polyesters et polyisocyanates organiques classiques, y
compris ceux décrits par exemple dans "Polyurethanes, Chemistry and
10 Technology", parties I et II, par Saunders and Frisch, publié par Interscience
Publishers, 1964, à condition de choisir les réactifs pour donner un
élastomère adapté à la réticulation par irradiation. A titre d'exemple,
on prépare un tel élastomère de polyuréthane en faisant réagir un poly-
(ε-caprolactone)diol et le butènediol avec le diisocyanato-4,4' diphenyl-
15 méthane jusqu'à ce qu'il se forme un polyuréthane solide non poreux et
on interrompt la réaction avant que le polyuréthane ne soit plus extrudable.
On peut utiliser un polyester à insaturation éthylénique préparé par
exemple à partir d'acides contenant un acide insaturé ou à partir d'un
diol insaturé. On peut également former la gaine protectrice en extrudant
20 l'un des élastomères de polyuréthane. On obtient les meilleurs résultats
dans l'étape de réticulation par irradiation si le polyuréthane contient
une insaturation éthylénique ou vinylique, de sorte que ces polyuréthanes
insaturés sont préférés pour l'âme tubulaire et la gaine protectrice.

Un autre élastomère thermoplastique approprié pour
25 fabriquer l'âme tubulaire et/ou la gaine protectrice est une composition
de terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM). On peut utiliser n'importe
quel diène approprié, tel que l'éthylidènenorbornène ou le cyclohexadiène
pour préparer le terpolymère. De préférence, le terpolymère doit contenir
environ 40 à 90 % d'éthylène, environ 10 à 50 % de propylène et de 3 à 5 %
30 de diène. Les polymères éthylène-propylène-éthylidènenorbornène appropriés
du commerce comprennent les produits vendus par les sociétés Copolymer Rubber
and Chemical Corporation sous les noms de "EPsyn" 40, "EPsyn" 40-A,
"EPsyn" 55, "EPsyn" 70, "EPsyn" 70-A, "EPsyn" 4506, "EPsyn" 5508, "EPsyn" 5509
et "EPsyn" 7506.

35 On peut également utiliser une composition élastomère
de terpolymère éthylène-propylène-hexadiène-1,4. Les compositions appropriées
du commerce sont celles vendues par la société E. I. du Pont de Nemours & Co.

sous le nom de marque "Nordel". Les terpolymères élastomères éthylène-propylène-éthylidènenorbornène appropriés du commerce sont les produits vendus sous le nom de "Vistalons" par la société Enjay Chemical Company.

On peut mélanger une charge de renforcement, par exemple noir de carbone, kaolin, argile calcinée, oxyde de zinc, silicate d'aluminium, oxyde de plomb, talc, etc., avec l'élastomère pour donner une composition conduisant à une âme tubulaire ou une gaine protectrice douée de stabilité dimensionnelle. De préférence, la composition contient environ 1 partie de charge pour 1 à 2 parties d'élastomère. On peut faire varier la quantité de charge utilisée pour donner une âme tubulaire ou une gaine protectrice extrudée douée de stabilité dimensionnelle à la température ambiante. De préférence, l'élastomère chargé doit avoir une dureté Shore A d'au moins 45 et un module de traction d'au moins 21 kg/cm^2 . Le produit chargé peut être manipulé ou conservé sans déformation indésirable notable du tuyau avant son exposition aux radiations. En outre, on peut utiliser du polyéthylène ou un autre agent durcissant ou de renforcement polymère. La composition peut également comprendre un plastifiant ou auxiliaire de transformation convenable pour faciliter l'extrusion.

On peut également utiliser une composition de polyéthylène halogénosulfoné pour fabriquer l'âme tubulaire ou la gaine protectrice, pourvu qu'elle comprenne d'autres substances pour augmenter le module de traction et la dureté nécessaires pour la stabilité dimensionnelle. On peut utiliser à cet effet l'une des charges ci-dessus mentionnées. Le polymère de polyéthylène chlorosulfoné vendu sous le nom de marque "Hypalon" par la société E. I. du Pont de Nemours & Co. est un polymère du commerce que l'on peut utiliser pour former un élastomère approprié à l'utilisation selon l'invention.

La polyépichlorhydrine est un autre composé que l'on peut utiliser dans la fabrication de l'âme tubulaire ou la gaine protectrice. Ce polyéther est préparé par condensation de l'épichlorhydrine et il est thermoplastique mais non élastomère. On peut le mélanger avec du néoprène à haute cristallinité, du polyéthylène chlorosulfoné, du chlorure de polyvinyle, etc., pour produire une composition polymère élastomère et extrudable.

On peut utiliser n'importe quels autres élastomères extrudables appropriés. On entend dans la présente description par élastomère une substance qui peut être étirée à deux fois sa longueur

à 68°C et qui, lorsqu'on supprime la contrainte, retourne avec force à peu près à sa longueur initiale.

Comme on l'a indiqué précédemment, on peut utiliser pour fabriquer l'âme tubulaire et/ou la gaine ou enveloppe du polyéthylène halogéné, des élastomères de polybutadiène-acrylonitrile et des terpolymères butadiène-acrylonitrile-acide acrylique.

L'âme tubulaire et/ou la gaine peuvent être liées aux couches fibreuses de renforcement par des greffes induites par les radiations. On peut intercaler un adhésif ou un solvant de l'âme tubulaire ou de la gaine entre l'âme tubulaire ou la gaine et la matière fibreuse de renforcement pour obtenir un contact intime pour la liaison. Par exemple, on peut fixer l'âme tubulaire et la tresse en appliquant un solvant, tel que N-méthylpyrrolidone, diméthylformamide ou un solvant analogue du polyuréthane thermoplastique, selon le procédé décrit dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique Serial n° 18 272 du 10 mars 1970. On peut également coller l'âme tubulaire à la matière fibreuse de renforcement avec un adhésif comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 310 447. En outre, l'adhésif peut être introduit en deux couches de matière fibreuse de renforcement pour lier les couches entre elles par greffage.

L'adhésif peut être n'importe quelle substance qui, appliquée entre l'âme tubulaire et la matière fibreuse de renforcement, entre la gaine protectrice et la matière fibreuse de renforcement, ou entre deux couches de matière fibreuse de renforcement, provoque l'adhérence par des forces moléculaires primaires ou secondaires. Il peut être l'un des adhésifs décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 310 447. Il peut être un solvant polaire ou un adhésif comportant des groupes amide, uréthane ou urée pour produire de fortes liaisons secondaires, ou bien il peut être un solvant ou un adhésif qui, par exposition aux radiations ionisantes, produit une espèce fortement réactive, telle que des radicaux libres, des cations ou des anions.

L'élastomère utilisé pour extruder l'âme tubulaire ou la gaine protectrice et l'adhésif qui sert à coller l'âme tubulaire ou la gaine protectrice sur la couche fibreuse peuvent contenir une substance qui les sensibilise aux radiations ionisantes. On peut utiliser comme sensibilisateur un composé contenant une insaturation aliphatique, tel que diméthacrylate de diéthylèneglycol, triméthacrylate de triméthylolpropane,

m-phénylènedimaléimide, etc.

- La présence d'insaturation aliphatique dans l'élastomère améliore la réticulation par les radiations, de sorte que l'on préfère que l'élastomère contienne une insaturation aliphatique. Les
- 5 élastomères qui ne contiennent pas d'insaturation peuvent être réticulés à un certain degré, mais la réticulation peut être plus lente que celle d'un élastomère insaturé. Les compositions élastomères de polyuréthannes insaturés appropriées se gélifient à une dose d'environ 10 mégarads jusqu'au point où elles sont sensiblement insolubles dans les solvants polaires.
- 10 Les modules à 50 % et 100 % d'allongement et la dureté Shore du polyuréthane thermoplastique insaturé augmentent avec l'exposition aux radiations électroniques.

- La matière fibreuse de renforcement peut être n'importe quelle fibre polymère comme celle décrite par Mark, Atlas et
- 15 Cernia dans "Man Made Fibers : Science and Technology", publié par McGraw Hill Publishing Company, qui évite la dilatation de l'âme tubulaire sous l'effet de la pression et/ou de l'augmentation de température. On peut utiliser des fibres de polyester telles que des fibres de téréphtalate de polyéthylène, par exemple du "Dacron". On peut utiliser des filaments de polyamide ou de
- 20 Nylon. De préférence, les fibres de renforcement sont du type tissé ou tressé, mais on peut enrouler en hélice un câble ou filament en couches de recouvrement en biais autour de l'âme tubulaire pour former le renforcement. Si l'on utilise un solvant de l'âme tubulaire pour former un adhésif in situ à partir de l'élastomère de l'âme tubulaire, ou bien si l'on
- 25 applique sur l'âme tubulaire une solution d'un adhésif, il y a pénétration de la couche fibreuse au moins au voisinage de l'âme tubulaire. L'irradiation électronique du tuyau provoque la réticulation entre l'âme tubulaire et la couche fibreuse, produisant la liaison chimique de l'une avec l'autre.

- Pour obtenir la résistance mécanique et thermique
- 30 maximale, on peut utiliser comme matière de renforcement un filament ou une fibre polymère ayant une ténacité d'au moins 12 g/d et jusqu'à environ 25 g/d et un allongement à la rupture d'environ 2 à 7 %. On peut utiliser n'importe quel filament ou fibre polymère synthétique ayant cette ténacité et cet allongement à la rupture, par exemple une fibre de polyamide
- 35 aromatique vendue par la société E. I. du Pont de Nemours & Co., sous le nom de marque "Kelvar" et connue dans le commerce sous les noms de fibre B et de filament d'aramide.

Les fibres filées en polyamide aromatique "Kelvar" ont un module et une résistance thermique élevés et sont constituées sensiblement de structures de polyamide aromatique telles que celles préparées par réaction d'un acide dicarboxylique aromatique d'une diamine aromatique, comme l'anhydride téraphthalique et la p-phénylènediamine. Le polyamide aromatique peut également être un polymère d'un aminoacide carboxylique, par exemple l'acide amino-4 benzoïque.

La ténacité d'un filament est déterminée par l'équation suivante :

$$\text{Résistance à la rupture du filament (g)} = \frac{\text{ténacité}}{\text{diamètre}}$$

Comme illustré dans le dessin annexé et indiqué dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 881 521, le tuyau 10 comporte une gaine 11, une lame tubulaire à paroi mince 13 et une couche fibreuse tissée de renforcement 12 enroulée serrée autour de l'ame tubulaire à un angle d'environ 55° avec l'axe longitudinal de l'ame 13. Comme illustré dans la figure 3, on extrude une composition thermoplastique de polyuréthane insaturé pour former une lame tubulaire autosupportée 13. On enroule une tresse fibreuse tissée de renforcement 12 comprenant des fibres de téraphtalate de polyalkylène avec une tension d'environ 1,359 kg à un angle d'environ 55° autour de l'ame tubulaire 13 et on extrude une gaine 11 de la même composition que l'ame tubulaire par-dessus la tresse 12. Le tuyau hydraulique résultant 10 est exposé au faisceau électronique d'un accélérateur d'électrons fonctionnant à environ 1 million d'électrons-volts jusqu'à ce que la dose soit d'environ 5 à 15 mégarads et, de préférence, environ 10 mégarads, pour effectuer la réticulation de l'ame thermoplastique et de la gaine. Le produit est enroulé sur une bobine.

La température à laquelle s'effectue l'étape d'irradiation peut varier entre de larges limites. Par exemple, on peut effectuer l'irradiation entre de basses températures atteignant par exemple -80°C jusqu'au-dessous de la température de décomposition de l'élastomère, par exemple jusqu'à 300°C. Cependant, il est peu intéressant d'utiliser les températures extrêmes et on préfère la température ambiante pour des raisons de commodité et d'économie.

On peut mettre en oeuvre le procédé selon l'invention dans l'air, en atmosphère inerte telle qu'azote ou hélium, ou bien, si le système de réaction est suffisamment peu volatil, sous un vide partiel. Il est fréquemment souhaitable d'opérer sous vide, ou au moins sous pression
5 réduite, car ceci diminue le nombre de collisions des particules des radiations avec d'autres gaz qui peuvent être présents et augmente ainsi l'efficacité de l'irradiation.

On peut préparer des compositions appropriées d'uréthane élastomère à base de poly(ϵ -caprolactone)glycol à extruder pour
10 former l'âme tubulaire 13 ou la gaine protectrice 11 en mélangeant ensemble environ 56 parties en poids de butanediol-1,4 et environ 100 parties en poids de poly(ϵ -caprolactone)glycol ayant un poids équivalent d'environ 1000 (vendu sous le nom de Niox D560 par la société Union Carbide Corp.). On peut verser le mélange résultant encore liquide dans un plat et le
15 laisser réagir pour former un polyuréthane adapté aux traitements des matières thermoplastiques. On peut préparer de manière semblable des compositions dans lesquelles tout ou partie, par exemple environ la moitié, du butanediol est remplacé par du butenediol-1,4 pour obtenir un élastomère d'uréthane qui est plus susceptible de se réticuler par irradiation.
20 L'aptitude de la composition à se réticuler par irradiation électronique peut être accrue par l'incorporation de diverses quantités de sensibilisateur, par exemple d'environ 0,5 à 10 parties en poids de m-phénylènedimaléimide, de diméthacrylate de diéthylèneglycol, de maléate de diallyle ou d'un autre sensibilisateur pour 100 parties en poids de l'élastomère d'uréthane. On
25 peut ajouter le sensibilisateur au mélange liquide avant solidification ou bien l'ajouter lorsque l'élastomère d'uréthane est traité avant l'irradiation. Par exemple, on peut ajouter un sensibilisateur solide au mélange liquide avant la solidification, ou bien en saupoudrer l'élastomère solide d'uréthane à n'importe quel moment avant l'extrusion finale.

30 On peut mélanger avec l'élastomère jusqu'à environ 40 % d'une charge convenable, telle que le noir de carbone N 330.

Un autre procédé pour préparer une composition convenable de polyuréthane élastomère pour l'extrusion en vue de former l'âme tubulaire 13 ou la gaine protectrice 11 consiste à mélanger environ
35 100 parties en poids d'un poly(ϵ -caprolactone)diol ayant un poids moléculaire d'environ 2000, préparé à partir d'éthylèneglycol et d' ϵ -caprolactone, environ 7,4 parties en poids de butanediol-1,4 et environ 7,3 parties en

poids de butènediol-1,4 en conditions sensiblement anhydres, et à chauffer le mélange à 80°C sous azote. On ajoute rapidement environ 56 parties en poids de diisocyanato-4,4' diphénylméthane fondu au mélange de diols et on agite vigoureusement le mélange pendant environ 10 s avec un agitateur mécanique. On verse ensuite le mélange dans un plat sec chauffé à environ 80°C à une épaisseur d'environ 6,35 mm. On place ensuite le mélange de réaction dans un four à 80°C pendant environ 20 mn, on le retire du four et on laisse refroidir à la température ambiante à environ 20°C. On conserve le produit refroidi sous forme d'une plaque pendant environ une semaine sous atmosphère d'azote pour le faire mûrir. Le polymère mûri est granulé pour former un produit convenable à charger dans une extrudeuse. On peut ensuite l'extruder en une âme tubulaire ou une gaine protectrice à environ 193-199°C.

On étudie l'effet d'irradiation par les électrons ionisants sur le polymère de l'âme tubulaire. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I suivant.

TABLEAU I

	0 Mrad	5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad
20 Résistance à la traction (kg/cm ²)	587	645	636	506
Module à 50 % (kg/cm ²)	57,57	55,60	69,24	71,35
Allongement à la rupture (%)	500,0	450	400	300
25 Compression résiduelle* (%)	100,0	95,5	92,2	---
Gonflement dans le DMF (%)	dissous	121	85	80
Insoluble dans le DMF (%)	0	74,5	85,7	87,2

*Après compression à 75 % et stockage 22 h à 100°C.

On peut préparer une autre composition appropriée pour l'utilisation dans l'extrusion d'une âme tubulaire 13 ou d'une gaine 11 en mélangeant environ 100 parties en poids de polyépichlorhydrine, environ 25 parties en poids de polyéthylène chlorosulfoné (Hypalon 45), environ 40 parties en poids de Hi-Sil-EP (matière de renforcement inorganique vendue par la société PPG Ind.), environ 1 partie en poids de polytriméthyl-dihydroquinoléine comme antioxydant vendue sous le nom de "Agerite",

environ 5 parties en poids d'oxyde de magnésium, environ 1 partie en poids d'un agent de couplage pour le couplage du Hi-Sil-Ep et de l'Hypalon 45, vendu sous le nom de Al100, et environ 5 parties en poids de m-phénylène-dimaléimide dans un malaxeur à une température de cylindres d'environ 49°C pendant environ 15 mn. Les propriétés physiques du polymère irradié sont illustrées dans le tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

	Valeur initiale	Après irradiation à 10 Mrad
10 Résistance à la traction (kg/cm ²)	35,99	137,08
Module à 300 % (kg/cm ²)	16,31	90,69
Allongement à la rupture (%)	450	450
Dureté Shore A	70	80
15 Gonflement dans le toluène (%)	désagrégation	53,4
Traction résiduelle (%) par rapport à 100 % d'allongement :		
Température ambiante	10,2	8,0
68°C	20,0	12,3

On peut remplacer dans les compositions précédentes le poly(ε-caprolactone)glycol par un polyester préparé à partir d'un acide dicarboxylique et d'un glycol, tel que l'acide adipique ou analogue et l'éthylèneglycol ou analogue, ou un polyétherglycol tel que le poly-(tétraméthylène éther)glycol ayant un poids équivalent moyen d'environ 1000.

On peut préparer d'autres compositions appropriées pour l'extrusion de l'âme tubulaire 13 ou de la gaine 11 en mélangeant environ 100 parties en poids de polyépichlorhydrine ou d'un copolymère avec l'oxyde de propylène ou d'éthylène (par exemple le produit vendu par la société B. F. Goodrich Co.) sous le nom de "Hydrin" avec environ 25 parties en poids d'un néoprène à haute cristallinité, environ 45 parties en poids de "Hi-Sil", environ 2 parties en poids d'oxyde de magnésium, environ 4 parties en poids d'oxyde de zinc, environ 1 partie en poids de stéarate de zinc, avec ou sans environ 1,5 partie en poids de "Silane"-A-172 (vendu par la société Union Carbide Corporation et environ 1 partie en poids de polytriméthylldihydroquinoléine (antioxydant vendu sous le nom de "Agerite" par la société R. T. Vanderbilt Company.

Comme indiqué précédemment, le tuyau 10 obtenu selon l'invention peut comporter une âme tubulaire 13 extrudée en chloropolyéthylène élastomère, copolymère butadiène-acrylonitrile ou terpolymère butadiène-acrylonitrile-acide acrylique réticulé par irradiation, une couche fibreuse 5 de renforcement 12 en fibres de téréphtalate de polyalkylène, Nylon ou analogues, enroulées serrées autour de l'âme tubulaire à un angle d'environ 55° avec l'axe longitudinal du tube 13 et une gaine extrudée 11 en polyuréthane réticulé par irradiation. L'extrusion de l'âme tubulaire et de la gaine, 1 l'application de la couche fibreuse de renforcement et l'irradiation pour 10 la réticulation peuvent s'effectuer comme décrit précédemment en référence à d'autres âmes tubulaires élastomères, couches de renforcement et gaines protectrices. Un tuyau préféré selon l'invention comporte une couche de renforcement 12 comprenant des fibres synthétiques ayant une ténacité d'environ 12 à 25 g/d et un allongement à la rupture d'environ 2 à 7 %, 15 telles que du "Kevlar".

Une composition appropriée pour l'extrusion de l'âme tubulaire 13 contient les ingrédients suivants :

	NySyn 30-50	100 parties en poids
	Hi-Sil-EP	50 parties en poids
20	Paraplex G62	20 parties en poids
	Résine Agerite D	1,5 partie en poids
	Oxyde de cadmium	3 parties en poids
	Oxyde de magnésium	5 parties en poids
	HVA-2	3 parties en poids
25	Vinylsilane	1,5 partie en poids

Le NySyn 30-50 est un copolymère butadiène-acrylonitrile contenant 30 % d'acrylonitrile et ayant une viscosité Mooney de 50 ML₄, vendu par la société Copolymer Corporation, Baton Rouge, La. ; Hi-Sil-Ep est une silice à faible dimension de particules vendue par la société PPG 30 Ind., Pa. ; Paraplex G62 est une huile de soja époxydée vendue par la société Rohm and Haas, Philadelphia, Pa. ; la résine Agerite D est un antioxydant d'hydroxyquinoléine polymérisée vendue par la société R. T. Vanderbilt ; et le HVA-2 est un m-phénylènedimaléimide vendu par la société E. I. du Pont de Nemours.

35 Les essais physiques sur les âmes tubulaires extrudées avec cette composition après irradiation à la dose indiquée donnent les résultats suivants :

	0 Mrad	3 Mrad	5 Mrad	10 Mrad
Résistance à la traction (kg/cm ²)	5,27	105,45	140,60	175,75
Module à 100 % (kg/cm ²)	7,03	14,06	32,34	46,04
5 Allongement à la rupture (%)	50	700	475	225
Compression résiduelle (%)	95	40	-	-

Une composition convenable de polyéthylène chloré contient les ingrédients suivants :

	<u>Parties en poids</u>
10 Polyéthylène chloré	100
Admex 760	20
Oxyde de plomb	3
Résine Agerite D	0,5
HVA-2	5
15 Noir de carbone FEF	60

Une âme tubulaire préparée par extrusion de la composition précédente possède les caractéristiques physiques suivantes :

	0 Mrad	5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad
20 Résistance à la traction (kg/cm ²)	168,72	161,69	246,05	231,99
Module à 100 % (kg/cm ²)	13,00	24,95	35,15	42,88
Allongement à la rupture (%)	950	600	500	400
Gonflement dans le monochloro- dissous benzène (%)	270	190	160	

25 L'invention concerne un tuyau dans lequel l'âme tubulaire et la gaine sont toutes deux durcies par des faisceaux électroniques et un tuyau dans lequel seule l'âme tubulaire ou la gaine est durcie par des faisceaux électroniques. Par exemple, le tuyau peut comporter une âme tubulaire extrudée en une résine ou analogue qui ne se réticule pas
30 par irradiation et une gaine qui est réticulée par irradiation. Inversement, le tuyau peut comporter une âme tubulaire et une gaine qui sont réticulables, mais la gaine seule est réticulée par irradiation, par exemple par utilisation d'une dose de radiations électroniques ionisantes qui réticule la gaine, mais ne pénètre pas dans le tuyau pour réticuler
35 l'âme tubulaire.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de mise en oeuvre préférés de l'invention décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art peut y apporter diverses modifications et divers changements, sans toutefois s'écarter de l'esprit de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé perfectionné pour fabriquer un tuyau hydraulique flexible doué de stabilité dimensionnelle qui consiste à extruder une âme tubulaire élastomère autosupportée, à entourer l'âme tubulaire avec des fibres de renforcement et à extruder par-dessus les fibres une gaine élastomère, ledit perfectionnement étant caractérisé en ce que l'on enroule une matière fibreuse de renforcement se recouvrant en biais sur la surface de l'âme tubulaire pour former une couche de renforcement, lesdites fibres étant enroulées autour de l'âme tubulaire pour former un angle d'environ 50 à 65° avec l'axe longitudinal de l'âme tubulaire, de manière à éviter une dilatation notable de l'âme tubulaire sous l'effet de la pression aux températures élevées, et on irradie le tuyau par des faisceaux électroniques ionisants jusqu'à ce que l'âme tubulaire ou la gaine ne soit plus thermoplastique et possède une résistance améliorée aux solvants, aux agents chimiques et à la chaleur, ladite âme tubulaire ou gaine étant constituée avant l'irradiation par une composition thermoplastique extrudable de polyéthylène halogéné, de copolymère butadiène-acrylonitrile ou de terpolymère butadiène-acrylonitrile-acide acrylique qui est réticulée par irradiation.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'âme tubulaire est irradiée avec les électrons avant d'extruder la gaine autour de l'ensemble âme tubulaire plus couche fibreuse.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la gaine est réticulée par irradiation sans réticulation de l'âme tubulaire.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière fibreuse de renforcement est entourée autour de l'âme tubulaire pour recouvrir au moins environ 85 % de sa surface.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le tuyau hydraulique résultant comportant une gaine protectrice élastomère est irradié par des faisceaux électroniques jusqu'à ce que la gaine et l'âme tubulaire toutes deux ne soient sensiblement plus thermoplastiques et possèdent une résistance chimique et thermique améliorée.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'âme tubulaire contient avant l'irradiation une matière qui sensibilise la composition à la réticulation par irradiation par les faisceaux électroniques ionisants.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on extrude du polyéthylène chloré pour former l'âme tubulaire.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on extrude une composition de copolymère butadiène-acrylonitrile.
- 5 9. Tuyau hydraulique flexible doué de stabilité dimensionnelle, caractérisé en ce qu'on l'obtient par le procédé selon la revendication 1.
10. Tuyau selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'âme tubulaire est réticulée par irradiation.
11. Tuyau selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'âme et la gaine ont été toutes deux irradiées avec des faisceaux électroniques.
12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on enduit l'âme avec un adhésif avant d'y appliquer la couche fibreuse de renforcement et on irradie l'ensemble après application de la couche fibreuse de renforcement, l'âme étant ainsi collée à la couche fibreuse par réticulation par irradiation.
- 15 13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que des couches voisines de matière fibreuse de renforcement sont collées ensemble.
- 20 14. Tuyau selon la revendication 9, caractérisé en ce que des couches voisines de matière fibreuse de renforcement sont collées ensemble.
- 25 15. Tuyau selon la revendication 9, caractérisé en ce que lesdites fibres de renforcement recouvrent au moins environ 85 % de la surface de l'âme tubulaire.
16. Tuyau hydraulique flexible doué de stabilité dimensionnelle, caractérisé en ce qu'on l'obtient par le procédé selon la revendication 13.
- 30 17. Tuyau selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'âme et la gaine ont été toutes deux irradiées avec des faisceaux électroniques.
18. Tuyau selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'âme tubulaire est en polyéthylène halogéné, en copolymère butadiène-acrylonitrile ou en terpolymère butadiène-acrylonitrile-acide acrylique, durci par irradiation.
- 35

19. Tuyau selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'âme tubulaire consiste en une composition de polyéthylène halogéné irradiée.
20. Tuyau selon la revendication 9, caractérisé en ce
- 5 que la gaine est réticulée par irradiation et l'âme est exempte de réticulation par irradiation.

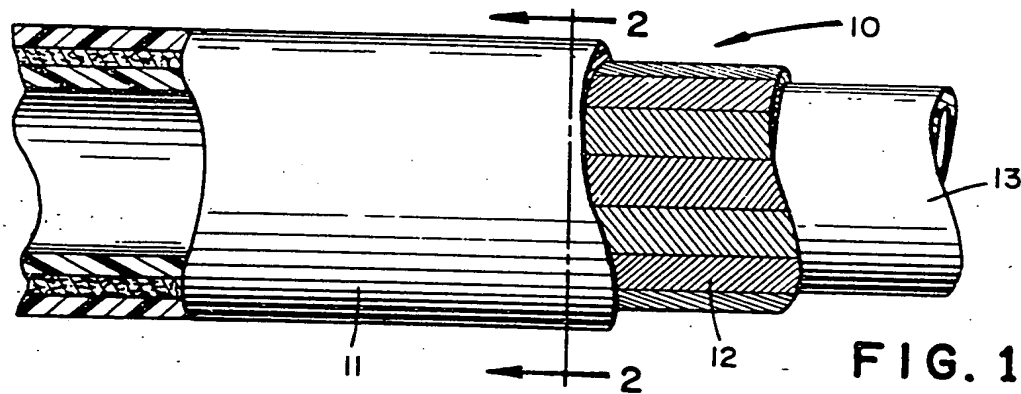


FIG. 1

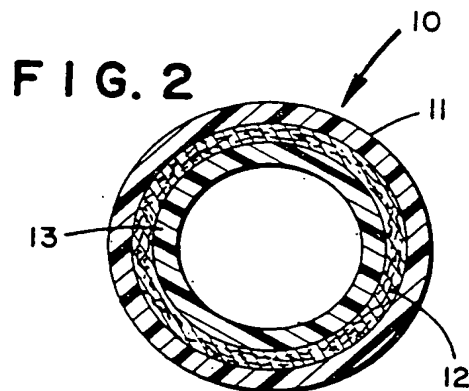


FIG. 2

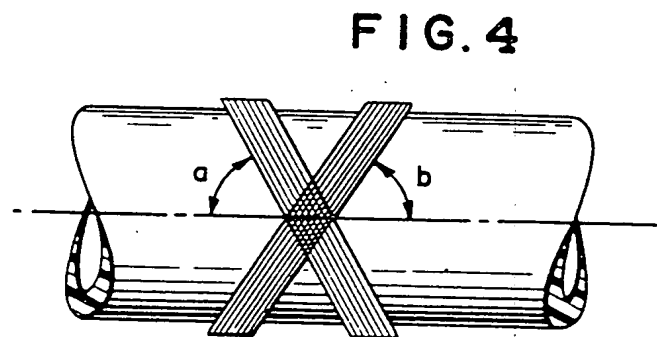


FIG. 4

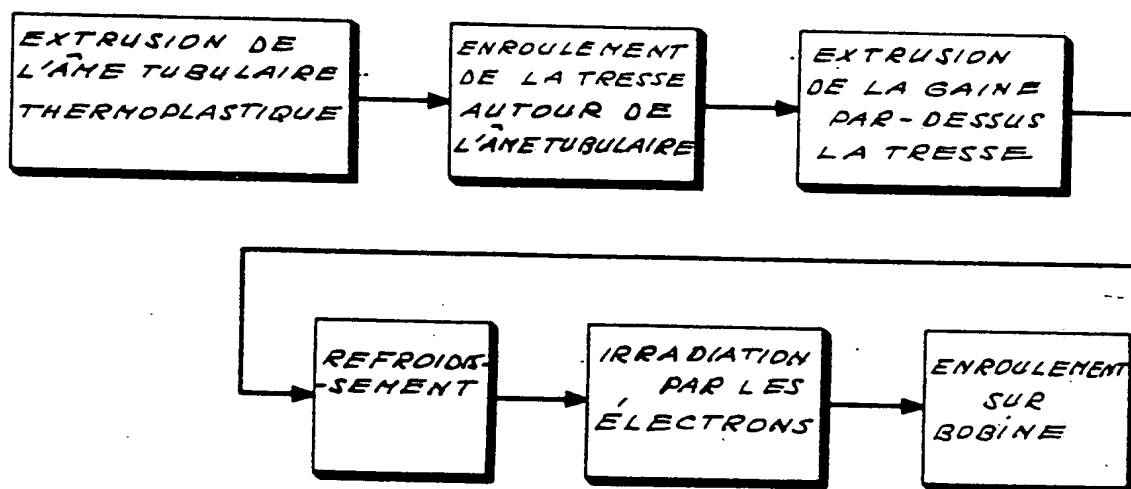


FIG. 3